

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 6 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Continuous prodn of polycarboxylate by oxidn of polysaccharide - with nitrogen dioxide, useful as builders in washing and cleaning compsns.

Patent Number : DE4317519

International patents classification : C08B-015/04 C08B-031/18 C08B-037/02 C11D-001/08 C11D-003/22

• Abstract :

DE4317519 A Prodn of polycarboxylic acids (I), or their salts, comprises oxidn of polysaccharide (II) with N₂O/N₂O₄ so as to convert at least some primary OH gps to COOH, opt followed by (partial) neutralisation. The new feature is that oxidn is carried out continuously at over 80 deg. C, opt in presence of O₂, with dwell time in the reaction zone 1-30 (best 10-30) min.

USE - (I) are useful as (co)builders in washing and cleaning compsns.

ADVANTAGE - This inexpensive process can be operated on a large scale and provides a high yield. The high temp does not adversely effect the degree of oxidn or the properties (esp viscosity) of the product

EP-703927 B Prodn of polycarboxylic acids (I), or their salts, comprises oxidn of polysaccharide (II) with N₂O/N₂O₄ so as to convert at least some primary OH gps to COOH, opt followed by (partial) neutralisation. The new feature is that oxidn is carried out continuously at over 80 deg. C, opt in presence of O₂, with dwell time in the reaction zone 1-30 (best 10-30) min.

USE - (I) are useful as (co)builders in washing and cleaning compsns.

ADVANTAGE - This inexpensive process can be operated on a large scale and provides a high yield. The high temp does not adversely effect the degree of oxidn or the properties (esp viscosity) of the product (Dwg.0/1)

• Publication data :

Patent Family : DE4317519 A1 19941201 DW1995-02 C08B-031/18 8p * AP: 1993DE-4317519 19930526
EP-703927 B1 19980311 DW1998-14 C08B-031/18 Ger 12p FD:
Based on WO9428030 AP: 1994EP-0918335 19940517; 1994WO-EP01599 19940517 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL
EP-703927 A1 19960403 DW1996-18 C08B-031/18 Ger FD:
Based on WO9428030 AP: 1994EP-0918335 19940517; 1994WO-EP01599 19940517 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL
DE59405436 G 19980416 DW1998-21 C08B-031/18 FD: Based on EP-703927; Based on WO9428030 AP: 1994DE-5005436 19940517; 1994EP-0918335 19940517; 1994WO-EP01599 19940517
ES2114202 T3 19980516 DW1998-26 C08B-031/18 FD: Based on EP-703927 AP: 1994EP-0918335 19940517
CN1124028 A 19960605 DW1997-47 C08B-031/18 AP: 1994CN-0192163 19940517
US5959101 A 19990928 DW1999-47 C08B-015/04 FD: Based on WO9428030 AP: 1994WO-EP01599 19940517; 1997US-0564117 19970318
JP08510494 W 19961105 DW1997-08 C08B-031/18 21p FD: Based on WO9428030 AP: 1994WO-EP01599 19940517; 1995JP-0500177 19940517

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : ENGELSKIRCHEN K; FISCHER H

WO9428030

A1 19941208 DW1995-03

C08B-031/18 Ger 28p AP: 1994WO-EP01599 19940517 DSNW:
CA CN JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority n° : 1993DE-4317519 19930526

Covered countries : 22

Publications count : 9

Cited patents : DD-245823; US2448892; US2472590; US3377339; WO9308251;

• Accession codes :

Accession N° : 1995-007464 [02]

Sec. Acc. n° CPI : C1995-002708

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E23 A12-W12B D11-B03

Derwent Classes : A11 A97 D25

• Update codes :

Basic update code : 1995-02

Equiv. update code : 1995-03; 1996-18; 1997-08; 1997-47; 1998-14; 1998-21; 1998-26; 1999-47

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08B 31/18, 15/04, C11D 3/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/28030 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. December 1994 (08.12.94)
---	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01599
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 1994 (17.05.94)
(30) Prioritätsdaten: P 43 17 519.8 26. Mai 1993 (26.05.93) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL
KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];
D-40191 Düsseldorf (DE).
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELSKIRCHEN, Konrad
[DE/DE]; Gonellastrasse 24, D-40668 Meersbusch (DE).
FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229
Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PREPARATION OF POLYCARBOXYLATES BASED ON POLYSACCHARIDES

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON POLYCARBOXYLATEN AUF POLYSACCHARID-BASIS

(57) Abstract

The invention concerns the preparation of polycarboxylic acids or their salts by the oxidation of polysaccharides using nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide to convert at least some of the primary-alcohol groups of the polysaccharide into carboxyl groups plus, optionally, at least partial neutralization of the carboxylic-acid groups thus formed. The oxidation reaction is carried out as a continuous procedure at a temperature above 80 °C in the presence or absence of oxygen, and the length of time the reaction mixture spends in the reaction zone is set at 1 to 30 min.

(57) Zusammenfassung

Polycarbonsäuren oder deren Salze werden aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen hergestellt. Man führt die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren bei einer Temperatur oberhalb von 80 °C in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff durch und stellt eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone von 1 bis 30 min ein.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Herstellung von Polycarboxylaten auf Polysaccharid-Basis

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten durch selektive Oxidation von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid.

Die Herstellung von Polycarboxylaten durch oxidative Behandlung von Polysacchariden, beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen, ist ausführlich in der Literatur beschrieben. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. Seite 2042 ff, insbesondere Seite 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und Seite 2166 ff (Oxidierete Stärken). Angaben zum Herstellungsverfahren finden sich auch in der Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10) sowie in der dort zitierten Literatur (a.a.O. Seite 262 bis 265).

Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polysacchariden, insbesondere von ausschließlich aus Glucose aufgebauten Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Die Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. Seite 2124. So bewirken Periodate oder Blei(IV)-Acetat eine C-C-Spaltung der Anhydroglucose-Ringe; man erhält aus Cellulose die sogenannte 2,3-Dialdehydcellulose und analog aus Stärke Dialdehydstärke. Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose überwiegt die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe. Das Oxidationsmittel, das in der Regel im Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid vorliegt, kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. Seite 2125 und die dort in

...

- 2 -

diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheiten zur Carboxylgruppe durchführen. So ist aus der US-amerikanischen Patentschrift US 2 472 590 die Oxidation von Stärke mit gasförmigem oder in Wasser beziehungsweise in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöstem Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck bekannt. Die Reaktionstemperatur ist hier relativ niedrig gewählt.

Unter diesen Bedingungen erhält man die annähernd vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen erst nach sehr langen Reaktionszeiten, die unter Umständen bis zu mehrere Tage betragen können. Außerdem werden bei den bekannten Verfahren hohe Stickstoffdioxidmengen, bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, benötigt. Die langen Reaktionszeiten erschweren eine kontinuierliche Verfahrensführung und lassen in der Praxis nur eine diskontinuierliche Fahrweise mit relativ geringen Ansatzmengen zu. Ein weiteres Problem stellt die Exothermie der Reaktion dar.

Die vorliegende Erfindung will die Herstellung derartiger Oxidationsprodukte von Polysacchariden verbessern, um größere Mengen auf wirtschaftlichere Weise herstellen zu können und damit ihre Verfügbarkeit zu sichern. Die entstehenden Polycarboxylate sind nämlich potentielle Builder- beziehungsweise Co-Builder-Komponenten für Wasch- und Reinigungsmittel. Dies gilt auch für die Salze derartiger Polycarboxylate, insbesondere ihre wasserlöslichen Salze. Der Einsatz von oxidierten Polysaccharidverbindungen zur Waschkraftverstärkung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln ist an sich seit Jahrzehnten bekannt und immer wieder untersucht worden (z. B. niederländische Patentschriften NL 69 883 und NL 78 087). Der Ersatz von Builder-Systemen auf Phosphatbasis durch mit Lewis-Säuren behandelte 6-Carboxycellulose wird in den US-amerikanischen Patentschriften US 3 740 339 und US 3 790 561 beschrieben. Auch in der niederländischen Patentanmeldung NL 70/02 500 wird der Einsatz oxidierter Polysaccharid-Derivate als Builder-System zur Steigerung der Waschkraft insbesondere in Textilwaschmitteln vorgeschlagen. Hier ist allerdings nicht auf selektiv am C₆-Atom oxidierte Derivate, sondern auf durch Spaltung der Anhydroglucoseeinheiten zwischen

...

C₂ und C₃ entstehende Oxidationsprodukte abgestellt. Schließlich beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 425 369 tensidhaltige Stoffgemische zur Textilwäsche, die ein Builder-System aus konventioneller Phosphatverbindung, Zeolith und Oxidationsprodukten von Cellulose, Stärke oder Glucose-sirup enthalten. Nachvollziehbare Angaben zur Herstellung der dort beschriebenen oxidierten Saccharidverbindungen sind nicht angegeben. Außerdem wird eine Stabilisierung der primär anfallenden Polysaccharidoxide durch eine katalytische Hydrierung als wünschenswert bezeichnet.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß Polycarboxylate aus Polysacchariden in größerem, industriellen Maßstab in einem einfachen Verfahren kostengünstig in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind, wenn man die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid bei Temperaturen oberhalb von 80 °C bei Verweilzeiten von 1 bis 30 min, bevorzugt von 5 bis 30 min, insbesondere von 10 bis 30 min durchführt. Bei diesen Temperaturen läuft die Oxidationsreaktion mit für kontinuierliche Verfahren ausreichender Geschwindigkeit ab. Überraschenderweise wirken sich die hohen Temperaturen auf die erzielbaren Oxidationsgrade der Polysaccharide und die Eigenschaften ihrer Carboxylderivate, insbesondere auf deren Viskositätszahlen, nicht nachteilig aus. Die Formulierung "Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid" steht dabei für das unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewichtsgemisch aus Stickstoffdioxid und seinem Dimeren Distickstofftetroxid.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweise Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, wobei man die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren bei einer Temperatur oberhalb von 80 °C durchführt und eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone von 1 bis 30 min, bevorzugt 5 bis 30 min und insbesondere von 10 bis 30 min einstellt. Das Verfahren kann alternativ in Gegenwart oder in Abwesenheit von Sauerstoff als Cooxidans durchgeführt werden.

...

Die Oxidationsreaktion wird dabei in der Regel unterhalb von etwa 160 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 °C bis 140 °C, bevorzugt 100 °C bis 130 °C und insbesondere 110 °C bis 120 °C durchgeführt. Besonders gute Ergebnisse erzielt man bei Durchführung der Oxidation in einem geschlossenen Reaktionssystem bei Drücken von 1 bar bis 40 bar absolut, insbesondere von 3 bar bis 15 bar absolut, gemessen bei der Reaktionstemperatur. Bei der Oxidation in Abwesenheit von Sauerstoff wird Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von 0,1 bis 3 Molequivalenten, insbesondere 0,3 bis 2 Molequivalenten, bezogen auf den eine primäre Alkoholgruppe enthaltenden Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist. Falls in Gegenwart von Sauerstoff gearbeitet wird, werden solche Mengen an Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid vorgeschlagen, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von höchstens 2 Molequivalenten, insbesondere 0,1 bis 1 Molequivalenten, bezogen auf den eine primäre Alkoholgruppe enthaltenden Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist. Die genannten bevorzugten Drücke im Reaktionssystem stellen sich bei ausschließlicher Verwendung von Stickstoffdioxid, also in Abwesenheit von Sauerstoff, unter Reaktionsbedingungen ein und werden bei der Verwendung von Sauerstoff als Cooxidans durch Aufpressen von gasförmigem Sauerstoff oder von einem Gemisch daraus mit unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas eingestellt. Bei Verwendung von Sauerstoff als Cooxidans wird vorzugsweise ein Druck bis zu 10 bar, insbesondere ein Druck von 3 bis 6 bar eingestellt. Das Aufpressen kann mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, während der Reaktion erfolgen. Als besonderer Vorteil ist zu erwähnen, daß die Oxidationsreaktion temperatur- oder druckabhängig über die Sauerstoffdosierung gesteuert werden kann. Vorzugsweise regelt man die Sauerstoffzugabe so, daß die Reaktionstemperatur im obengenannten Bereich von 100 °C bis 160 °C bleibt. Dabei kann die Reaktionstemperatur während des Ablaufs der Oxidation, die zweckmäßiger Weise unter intensiver Durchmischung der Reaktionspartner erfolgt, in der Regel ohne äußere Heizung allein durch die Zugabe von Sauerstoff gehalten werden.

...

Als inerte, das heißt bei den jeweils gewünschten Verfahrensbedingungen nicht reagierende Gase können Edelgase wie Helium oder Argon und Kohlendioxid, insbesondere aber Stickstoff, aber auch beliebige Mischungen derartiger Gase eingesetzt werden. Der Sauerstoffgehalt in der Gasmischung beträgt dabei vorzugsweise 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere 3 Vol.-% bis 10 Vol.-%. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Zuführung von Sauerstoff durch das Aufpressen von Luft, insbesondere von Syntheseluft.

Die Oxidation der Polysaccharide kann alternativ im Suspensionsverfahren erfolgen, bei dem sie als Suspension in einer unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inerten Flüssigkeit eingesetzt werden, oder man kann die Oxidation als Gas-Feststoff-Reaktion mit pulverförmigem Polysaccharid durchführen.

Bei der Oxidation im Suspensionsverfahren sind als Suspensionsmittel für das Polysaccharid organische Flüssigkeiten geeignet, die einerseits Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid sowie Sauerstoff gut lösen und andererseits diesen gegenüber unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inert sind. In Frage kommende Suspensionsmittel sind Kohlenwasserstoffe und vor allem halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Tetrachlorkohlenstoff. Dabei ist eine breite Variation der Suspensionsmittelmenge ohne signifikanten Einfluß auf das Oxidationsergebnis möglich. In der Regel liegt das Gewichtsverhältnis von Suspensionsmittel zu Polysaccharid im Bereich von 3:1 bis 8:1. Nach Durchlaufen der Reaktionszone wird das Suspensionsmittel, gegebenenfalls nach Entspannen des Überdruckes, vom oxidierten Polysaccharid abgetrennt, was durch einfache Filtration oder Zentrifugieren geschehen kann. Es kann direkt oder gewünschtenfalls nach Aufarbeitung in die Anmischstufe zurückgeführt werden. Das Oxidationsprodukt wird gewünschtenfalls mit einem organischen Lösungsmittel und/oder Wasser beziehungsweise Gemischen aus diesen gewaschen und getrocknet. Der Trocknungsschritt nach dem Waschen mit Wasser kann entfallen, wenn die Weiterverarbeitung des erhaltenen Polycarboxylates zu wasserhaltigen flüssigen oder pastenförmigen Produkten erfolgen soll.

...

Die Reaktion kann in üblichen Reaktoren für Gas-Flüssigkeits-Reaktionen, aber auch in Durchlaufmischern (Kontimischer oder Online-Mischer) durchgeführt werden. So sind Rohrreaktoren mit darin angeordneten statischen Mixern, aber auch Rührkesselkaskaden mit mindestens 2 Stufen und auch Rührkolonnen, die in mindestens 2 Kammern unterteilt sind, geeignet. Bei dem Einsatz einer Rührkesselkaskade kann bei jedem einzelnen Kessel eine separate Temperatur- und Druckeinstellung erfolgen. Als Reaktionsapparat ist aber auch eine in Kammern unterteilte Kolonne möglich. Diese der Kaskade äquivalente Ausführungsform kann unter bestimmten Voraussetzungen wirtschaftlicher sein. Durch die Aufteilung der Kolonne in Schüsse ist eine separate Kühlung bzw. Heizung einzelner Abschnitte ähnlich wie bei der Kaskade möglich. Nicht nur die Suspensionsflüssigkeit kann, wie oben erwähnt, rezirkuliert werden, sondern dies gilt auch für das stickstoffdioxid/distickstofftetroxidhaltige Gasgemisch.

Die suspensionsdurchflossenen Rohrleitungen werden nach den Kriterien ausgewählt, daß einerseits die Strömungsgeschwindigkeit der Suspension mindestens dreimal so groß sein soll wie die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen und daß andererseits der spezifische Druckverlust im Minimum oder nahe dabei liegen sollte. Bei Beachtung dieser Grundsätze ist eine störungsfreie Förderung im gesamten System möglich.

Die Derivatisierung der Polysaccharide kann aber auch in Abwesenheit eines Suspensions- oder Lösungsmittels durchgeführt werden. Dabei wirken die Oxidationsmittel (Stickstoffdioxid mit gegebenenfalls Sauerstoff) als gasförmige Reaktionspartner direkt auf die festen, intensiv durchmischten Substrate ein. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung setzt man also pulverförmiges Polysaccharid in Abwesenheit eines Suspensions- oder Lösungsmittels ein und führt die Reaktion in einem Gas-Feststoff-Reaktor durch. Die Reaktion kann man in einem Schütttschichtreaktor, insbesondere einem Drehrohrofen durchführen. Es ist ebenfalls möglich, die Reaktion in einem Wirbelschichtreaktor, insbesondere einem Fließbettreaktor, durchzuführen. Eine andere Alternative besteht darin, die Reaktion in einem Durchlaufmischer, insbesondere Kontimischer oder Online-Mischer, ablaufen zu lassen. Auch der Einsatz einer Vibrationsrinne ist möglich.

...

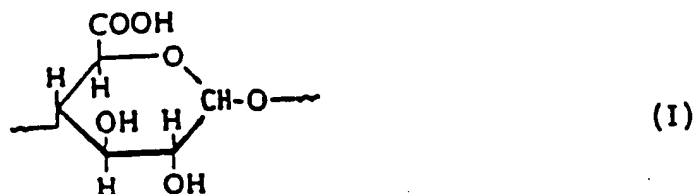
- 7 -

Insbesondere beim Einsatz von Stärke als Polysaccharid, die im nativen Zustand zur Agglomeration und zur Kanalbildung in einem Fließbettreaktor neigt, kann das Fließverhalten durch Zusätze von Additiven, unter anderem Magnesiumoxid, Calciumfluorid, Calciumphosphat oder Kieselgel, insbesondere hochdisperse, pyrogene Kieselsäure, z.B. Aerosil(R) (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG), signifikant verbessert werden. Bereits beim Einsatz niedriger Mengen, z.B. 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 1 Gew.-% der Additive wird die Agglomerationsneigung stark herabgesetzt. Auf diese Weise behandelte Stärken zeigen hinsichtlich ihrer Durchmischbarkeit ein flüssigkeitsähnliches Verhalten. Bei diesem Trockenoxidationsverfahren kann das Reaktionsgemisch nach der Reaktion direkt in Wasser aufgenommen und über Wasserwäschen und Filtrationsprozesse gereinigt und isoliert werden. Ein erheblicher Teil der am Ende der Reaktionszone vorliegenden Stickoxide kann über einfache Entgasungsprozesse entfernt werden. So führt bereits eine einfache Vakuumbehandlung der Reaktionsmischung zu Produkten mit niedrigen Nitrit- und Nitratgehalten. Vorteilhaft ist es auch, die Gasphase am Ende der Reaktionszone nach Kühlung und, falls die Oxidation des Polysaccharids in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird, Oxidation des Hauptreduktionsproduktes Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid wieder zurückzuführen. Die Stickstoffoxide können damit, gegebenenfalls zusammen mit Sauerstoff und den Inertgasen, in einem geschlossenen System recirkuliert werden.

Die Natur des eingesetzten Polysaccharids ist im erfindungsgemäßen Verfahren weitgehend unkritisch. Voraussetzung ist lediglich, daß es primäre Alkoholgruppen enthaltende Kohlenhydrateinheiten enthält. In Frage kommen alle nativen Polyglucosane, insbesondere Stärke und/oder Cellulose, aber auch andere Polysaccharide, zum Beispiel Polygalactomannane wie Guaran und Carubin. Die Polysaccharide können auch in chemisch oder physikalisch modifizierter Form verwendet werden, sofern sie noch oxidierbare primäre Alkoholgruppen enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen sind Stärken unterschiedlicher Provenienz, insbesondere Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke oder Tapiokastärke, bevorzugt. Das eingesetzte Polysaccharid enthält vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasser.

...

Die Oxidationsreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter Einsatz der genannten Polyglucosane insbesondere mit solchen Verweilzeiten durchgeführt, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-%, aus vorzugsweise zu wenigstens 25 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 35 Mol-% bis 40 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I



besteht, was einem Carboxylgruppengehalt von mindestens 4 Gew.-% entspricht, wobei als weiterer Vorteil keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte vorliegen. Das Oxidationsprodukt weist dann vorzugsweise einen Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I bis zu etwa 100 Mol-%, insbesondere im Bereich von etwa 70 Mol-% bis 95 Mol-% aufweisen.

Die Aufbereitung der bei den kontinuierlichen Reaktionsverfahren anfallenden Polycarboxylate, zum Beispiel die Reinigung der Rohprodukte durch Wasserwäsche ist nach üblichen, für diskontinuierliche Verfahren beschriebenen Methoden möglich.

Die Wäsche kann diskontinuierlich durchgeführt werden, indem man die rohen Polycarboxylate - gegebenenfalls nach Abtrennen des verwendeten Suspensionsmittels durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Destillieren - in einem Rührbehälter in Wasser suspendiert. Aus der resultierenden Suspension können die Polysaccharidderivate durch Filtrieren oder Zentrifugieren isoliert werden.

Für das beanspruchte Verfahren sind naturgemäß kontinuierliche Aufbereitungsverfahren besonders vorteilhaft. Bei diesen wird das Reaktionsprodukt nach Verlassen des Reaktors und Abtrennen eines Suspensionsmittels in Wasser aufgenommen und kontinuierlich betriebenen Filtern oder Zentrifugen, auf denen gegebenenfalls eine Nachwäsche mit Wasser erfolgen kann, zugeführt.

...

Die gereinigten, wasserhaltigen Polycarboxylate werden entweder direkt oder aber nach Entwässern durch Behandlung mit einem wassermischbaren Lösungsmittel getrocknet. Die gereinigten feuchten Produkte können auch, wie nachstehend beschrieben, in die Salzform umgewandelt und in Lösung gebracht werden.

So ist es im Anschluß an die Oxidationsreaktion und die gewünschtenfalls vorgenommene oben beschriebene Aufarbeitung möglich, wenigstens einen Teil der Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts durch Behandeln mit einem basischen Reagenz zu neutralisieren, das heißt von der Säure- in die Salzform zu überführen. Der Neutralisationsschritt wird vorzugsweise auch kontinuierlich vorgenommen. Als Neutralisationsmittel wird vorzugsweise eine wäßrige Lösung, die basische Alkaliverbindung, insbesondere Alkalihydroxid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, und/oder Ammoniumhydroxid und/oder organische Base enthält, verwendet. Bevorzugt wird ein Alkalihydroxid, insbesondere Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat eingesetzt. Auch direkt im Anschluß an die Oxidationsreaktion ist die Neutralisation möglich, beispielsweise durch Begasen des Rohprodukts mit Ammoniak. Die Salzbildung ist auch unter reduzierenden Bedingungen, beispielsweise unter Verwendung von Natriumborhydrid, möglich. Vorzugsweise wird das Neutralisationsmittel in solchen Mengen eingesetzt, daß sämtliche Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts in die Salzform überführt werden. Dabei ist sowohl die Zugabe des Oxidationsproduktes zum Neutralisationsmittel als auch die Zugabe des Neutralisationsmittels zum Oxidationsprodukt möglich. Die Salzbildung kann auch bei der Anwendung beziehungsweise Weiterverarbeitung der in Säureform vorliegenden Polycarboxylate erfolgen, beispielsweise bei der Herstellung oder dem Einsatz von Wasch- oder Reinigungsmitteln durch übliche alkalische Bestandteile derartiger Mittel.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarboxylate werden vorzugsweise als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. In derartigen Mitteln werden sie vorzugsweise als Co-Builder in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, die anorganischen wasserunlöslichen Haupt-Builder enthalten, verwendet. Besonders bevorzugt werden sie in letztgenannten Mitteln verwendet, die Zeolith-NaA,

...

wie er beispielsweise im Zusammenhang mit Textilwaschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 beschrieben ist, als Haupt-BUILDER und erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonsäuren oder deren Salze in Mengenverhältnissen von 2:1 bis 5:1 enthalten. Die Zusammensetzung der Wasch- und/oder Reinigungsmittel kann ansonsten im Rahmen bekannter Rezepturen praktisch beliebig gewählt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polycarbonsäuren eignen sich außerdem zur Verwendung in Geschirrspülmitteln. Geschirrspülmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr der neuesten phosphatfreien Generation enthalten neben oberflächenaktiven Stoffen Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis und eine relativ komplex aufgebaute Builderkombination aus Alkalicarbonaten und organischen Komplexbildnern. Zu den bisher eingesetzten organischen Komplexbildnern gehören Organophosphonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren und insbesondere polymere Polycarbonsäuren, die oft in Mischung mit niedermolekularen Polyhydroxypolycarbonsäuren, beispielsweise Zitronensäure, eingesetzt werden, beziehungsweise deren wasserlösliche Salze. Zusätzlich ist in der Regel als weitere Builderkomponente Alkalisilikat vorhanden. Derartig zusammengesetzte Mittel weisen häufig, insbesondere bei relativ hohen Wasserhärten, den Nachteil der Ausbildung von Kalkbelägen, sowohl in der eingesetzten Geschirrspülmaschine als insbesondere auch auf dem gereinigten Spülgut, auf. Durch Einsatz einer Builderkombination, welche bestimmte Oxidationsprodukte von Polyglucosanen enthält, kann eine Inhibierung der durch das Geschirrspülmittel in Verbindung mit den Härtebestandteilen des Wassers verursachten Belagsbildung erreicht werden. In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird daher vorgeschlagen, die gemäß dem oben genannten Verfahren hergestellten Polycarbonsäuren oder deren Salze als Builder oder als Bestandteil einer Builderzusammensetzung in Geschirrspülmitteln zu verwenden, die insbesondere für die maschinelle Reinigung von Geschirr vorgesehen sind.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarboxylate sind außerdem als Inkrustationsinhibitoren gegen Kalkablagerungen in von Wasser durchströmten Rohrleitungen und Apparaten, zum Beispiel in Kühlwassersystemen, sehr gut geeignet.

...

- 11 -

Eine weitere vorteilhafte Verwendung finden diese Polycarboxylate als Hilfsmittel in keramischen Massen zur Verbesserung der plastischen Formgebungseigenschaften.

Das beanspruchte Verfahren wird durch die nachfolgend beschriebenen Beispiele zur NO_2 -Oxidation von Stärke im Suspensionsverfahren näher anhand der einzigen Zeichnung erläutert.

...

B e i s p i e l e

Beispiel 1

Das Beispiel 1 beschreibt die Oxidation von Stärke in der in Figur 1 gezeigten Rührkesselkaskade. Die Rührkesselkaskade besteht aus 4 Einzelkesseln, die so ausgelegt sind, daß jeweils das Nutzvolumen des nachfolgenden Kessels das doppelte des vorangehenden aufweist. Das Gesamtnutzvolumen beträgt ca. 250 l.

Jeder Kessel ist mit einem separat angetriebenen Rührsystem mit Drehzahlregulierung und einer getrennt regelbaren Mantelkühlung bzw. -heizung ausgestattet.

Pro Stunde wurden 120 kg Stärke mit einem Wassergehalt von ca. 4 Gew.-% über eine Dosierbandwaage 3 aus dem Behälter 1 und 956 kg Tetrachlorkohlenstoff aus dem Behälter 2 über eine Dosierpumpe 4 kontinuierlich dem Anmischbehälter 5 zugeführt. Die resultierende Stärkesuspension wurde über eine weitere Dosierpumpe 6 kontinuierlich mit einer Menge von ca. 1076 kg/h entnommen und über eine Aufheizstrecke 8 in die aus den Rührkesseln 9 bis 12 bestehende Rührkesselkaskade eingespeist.

Vor Eintritt in die Aufheizstrecke wurden der Suspension 65,4 kg/h verflüssigtes Distickstofftetroxid aus dem Behälter 7 zudosiert.

Am Ende der Aufheizstrecke hatte die Reaktionsmischung eine Temperatur von ca. 90 °C erreicht. Sie passierte dann die Rührkessel 9 bis 12, in denen sie auf Temperaturen von ca. 95 °C (Rührkessel 9), 105 °C (Rührkessel 10), 115 °C (Rührkessel 11) und 125 °C (Rührkessel 12) aufgeheizt wurde.

In der Rührkesselkaskade stellte sich ein Druck von ca. 15 bar ein.

Nach Verlassen des Rührkessels 12 passierte das Reaktionsgemisch die Kühlstrecke 13, in der sie auf ca. 65 bis 70 °C abgekühlt wurde. Anschließend wurde über das Ventil 14 entspannt. Die dabei entweichenden nitrosen Gase wurden unter Luftzufuhr oxidiert und zum Vorratsbehälter 7 für Distickstofftetroxid zurückgeführt.

...

- 13 -

Die Reaktionsmischung wurde dann einer kontinuierlich arbeitenden Zentrifuge 15 zugeführt. Die Hauptmenge des Tetrachlorkohlenstoffs wurde abgeschleudert und nach Extraktion mit Wasser in den Vorratsbehälter 2 zurückgepumpt.

Das an dem Feststoff haftende Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft, kondensiert und ebenfalls in den Vorratsbehälter 2 zurückgeführt.

Die rohe Carboxylstärke wurde mit Wasser gewaschen und anschließend bis auf eine Restfeuchte von ca. 6 Gew.-% getrocknet.

Erhalten wurden ein weißes Produkt mit einer Säurezahl von ca. 290, die einem durchschnittlichen Gehalt von ca. 0,9 Carboxylgruppen/Anhydroglucoseeinheit entspricht.

Zur Bestimmung der Säurezahl wurden ca. 0,5 g bis 0,75 g der Carboxylstärke in 50 ml entmineralisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde mit 10 ml 0,5 n alkoholischer Kaliumhydroxidlösung versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt; das Stärkederivat ging dabei in Lösung. Überschüssiges Kaliumhydroxid wurde mit 0,5 n wäßriger Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

...

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß der Stärkesuspension vor Eintritt in die Aufheizstrecke 32,7 kg/h verflüssigtes Distickstofftetroxid zudosiert wurden und in der Rührkesselkaskade mit Stickstoff ein Druck von ca. 6 bar absolut eingestellt wurde, der durch Nachdosieren von Sauerstoff annähernd konstant gehalten wurde.

Nach Aufbereitung des Reaktionsgemisches wurde eine Carboxylstärke mit einer Säurezahl von ca. 320, entsprechend einem Gehalt von ca. 1 Carboxylgruppe/Anhydroglucoseeinheit, erhalten.

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die Rührkesselkaskade durch eine in 12 Kammern unterteilte Rührkolonne ersetzt wurde.

Bei einer Kolonnenlänge von 2,5 m und einem Durchmesser von 0,4 m hatte dieser Reaktor ein Nutzvolumen von ca. 295 l. Hinsichtlich des Stufenwirkungsgrads entsprach die Kolonne einer Kaskadenanordnung mit 6 bis 7 gleichgroßen Einzelkesseln.

Die Kolonne wurde mit Prebluft bis zu einem Druck von ca. 5 bar mit Syntheseluft überlagert. Dieser Druck wurde mittels Nachdosierung von Sauerstoff konstant gehalten.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches betrug ca. 95 °C am Ende der Aufheizstrecke, ca. 105 °C im 1., ca. 120 °C im 2. und ca. 130 °C im 3. Drittel der Kolonne. Die mittlere Verweilzeit betrug ca. 25 Minuten.

Nach Aufbereitung des Reaktionsgemisches analog der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde eine Carboxylstärke mit einer Säurezahl von 310, entsprechend einem Gehalt von ca. 1 Carboxylgruppe/Anhydroglucoseeinheit, erhalten.

...

Bezugszeichenliste

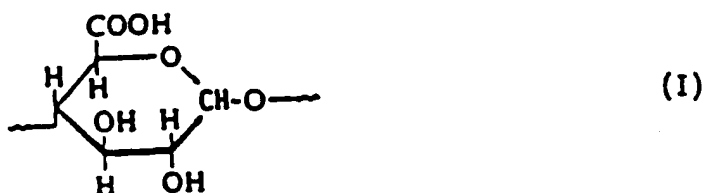
- 1 Vorratsbehälter für Stärke
- 2 Vorratsbehälter für Tetrachlorkohlenstoff
- 3 Dosierbandwaage
- 4 Dosierpumpe
- 5 Anmischbehälter
- 6 Pumpe
- 7 Vorratsbehälter für Distickstofftetroxid
- 8 Aufheizstrecke
- 9-12 Rührkessel
- 13 Kühlstrecke
- 14 Druckreduktion
- 15 Zentrifuge

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren bei einer Temperatur oberhalb von 80 °C in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff durchführt und eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone von 1 bis 30 min, bevorzugt 5 bis 30 min und insbesondere von 10 bis 30 min einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidationsreaktion bei Temperaturen von 100 °C bis 140 °C, bevorzugt 100 °C bis 130 °C und insbesondere 110 °C bis 120 °C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidationsreaktion in einem geschlossenen Reaktionssystem bei Drücken von 1 bar bis 40 bar absolut, insbesondere von 3 bar bis 15 bar absolut, gemessen bei der Reaktionstemperatur, durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation der Polysaccharide in Abwesenheit von Sauerstoff als Cooxidans durchführt und dabei Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid in solchen Mengen einsetzt, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von 0,1 bis 3 Molequivalenten, insbesondere 0,3 bis 2 Molequivalenten, bezogen auf den eine primäre Alkoholgruppe enthaltenden Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gasphase am Ende der Reaktionszone nach Oxidation des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid zurückführt.

...

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation der Polysaccharide in Gegenwart von Sauerstoff als Cooxidans durchführt und dabei Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid in solchen Mengen einsetzt, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von höchstens 2 Molequivalenten, insbesondere 0,1 bis 1 Molequivalenten, bezogen auf den eine primäre Alkoholgruppe enthaltenden Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Druck im Reaktionssystem durch Aufpressen von gasförmigem Sauerstoff oder durch Aufpressen eines Gemisches aus Sauerstoff mit mindestens einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas konstant hält, wobei der Sauerstoffanteil in der Gasmischung 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere 3 Vol.-% bis 10 Vol.-% beträgt und als inertes Gas bevorzugt Helium, Argon, Kohlendioxid, insbesondere Stickstoff, oder ein Gemisch aus diesen eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Sauerstoff in Form von Luft, insbesondere von Syntheseluft einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharid ein Polyglucosan insbesondere nativen Ursprungs eingesetzt und die Oxidationsreaktion mit solchen Verweilzeiten durchgeführt wird, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 25 Mol-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 35 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I



besteht, wobei weiterhin bevorzugt keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte vorliegen und der Gehalt an oxidierten Anhy-

...

droglucoseeinheiten der Formel I bis zu etwa 100 Mol-%, insbesondere im Bereich von etwa 70 Mol-% bis etwa 95 Mol-% beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polysaccharid in Form einer Suspension in einer unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inerten Flüssigkeit, insbesondere einem halogenierten Kohlenwasserstoff, bevorzugt Tetrachlorkohlenstoff, einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem Rohrreaktor mit einem statischen Mischer oder in einer Rührkesselkaskade mit mindestens 2 Stufen oder in einem Durchlaufmischer oder in einer in mindestens 2 Kammern unterteilten Rührkolonne durchführt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmiges Polysaccharid in Abwesenheit eines Suspensions- oder Lösungsmittels einsetzt und die Reaktion in einem Gas-Feststoff-Reaktor durchführt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem Schüttschichtreaktor, insbesondere einem Drehrohrföfen, oder in einem Wirbelschichtreaktor, insbesondere einem Fließbettreaktor, oder in einem Durchlaufmischer, insbesondere einem Kontinuummischer oder Online-Mischer durchführt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid ein Polyglucosan nativen Ursprungs, insbesondere Stärke und/oder Cellulose, ist, wobei die Stärke aus Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke, Tapiokastärke und deren Gemischen ausgewählt ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem kontinuierlich betriebenen Aufbereitungsverfahren das Rohprodukt nach dem Abtrennen eines gegebenenfalls vorliegenden Suspensionsmittels einer Wäsche mit Wasser unterzieht und gegebenen-

...

falls in den zur Abtrennung des Waschwassers vorgesehenen Einrichtungen, insbesondere Filtern und/oder Zentrifugen, eine Nachwäsche des Produktes mit Wasser vornimmt.

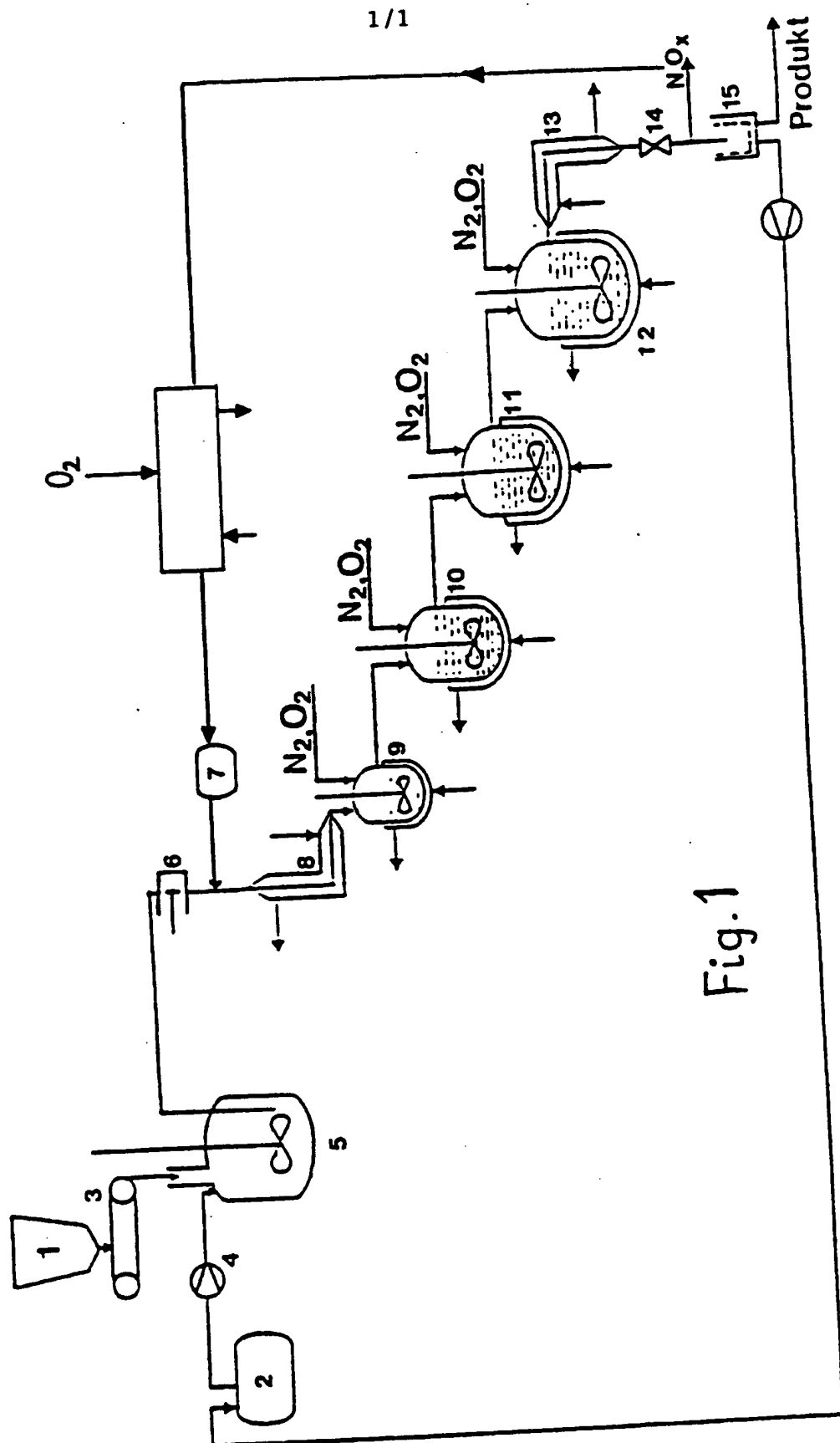
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an die Oxidationsreaktion mindestens ein Teil der Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts durch Behandeln mit einer wäßrigen Lösung, die basische Alkaliverbindung, insbesondere Alkalihydroxid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, und/oder Ammoniumhydroxid und/oder organische Base enthält, vorzugsweise in einem kontinuierlichen Verfahren neutralisiert wird.
17. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln.
18. Verwendung nach Anspruch 17 als Co-Builder in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, in anorganischen, wasserunlöslichen Haupt-Builder enthaltenden Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei das Wasch- oder Reinigungsmittel insbesondere Zeolith-NaA als Hauptbuilder und Polycarbonsäuren oder deren Salze, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, in Mengenverhältnissen von 2:1 bis 5:1 enthält.
19. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, als Builder oder als Bestandteil einer Builderzusammensetzung in Geschirrspülmitteln, die insbesondere für die maschinelle Reinigung von Geschirr vorgesehen sind.
20. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, als Inkrustationsinhibitor zum Schutz von Rohren, Pumpen, Filtern, Tanks und dergleichen.

...

ERSATZBLATT

ISA/EP

21. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, in keramischen Massen zur Verbesserung der Formgebungseigenschaften.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/01599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08B31/18 C08B15/04 C11D3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C08B C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,2 448 892 (WILLIAM O. KENYON ET AL.) 7 September 1948 see column 3, line 28 - line 40 ---	1-16
X	US,A,2 472 590 (WILLIAM O. KENYON ET AL.) 7 June 1949 cited in the application see column 1, line 1 - line 7 see column 2, line 10 - line 29 ---	1-16
X	US,A,3 377 339 (KEIITI SISIDO ET AL.) 9 April 1968 see column 2, line 20 - line 22 ---	1-16
X	WO,A,93 08251 (HENKEL) 29 April 1993 siehe das ganze Dokument --- -/--	17-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 1994

Date of mailing of the international search report

15.09.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/01599

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD,A,245 823 (VEB ZELLSTOFF UND PAPIER) 20 May 1987 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01599

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2448892		NONE	
US-A-2472590		NONE	
US-A-3377339		NONE	
WO-A-9308251	29-04-93	DE-A- 4134914	29-04-93
		CA-A- 2122136	29-04-93
		EP-A- 0609273	10-08-94
DD-A-245823		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01599

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08B31/18 C08B15/04 C1103/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 5 C08B C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,2 448 892 (WILLIAM O. KENYON ET AL.) 7. September 1948 siehe Spalte 3, Zeile 28 - Zeile 40 ----	1-16
X	US,A,2 472 590 (WILLIAM O. KENYON ET AL.) 7. Juni 1949 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 7 siehe Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 29 ----	1-16
X	US,A,3 377 339 (KEIITI SISIDO ET AL.) 9. April 1968 siehe Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 22 ----	1-16
X	WO,A,93 08251 (HENKEL) 29. April 1993 siehe das ganze Dokument ----	17-19

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. September 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15.09.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01599

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD,A,245 823 (VEB ZELLSTOFF UND PAPIER) 20. Mai 1987 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01599

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2448892		KEINE	
US-A-2472590		KEINE	
US-A-3377339		KEINE	
WO-A-9308251	29-04-93	DE-A- 4134914	29-04-93
		CA-A- 2122136	29-04-93
		EP-A- 0609273	10-08-94
DD-A-245823		KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

H0684

US 5,959,101

WO 94/28030

PCT/EP94/01599

Production of polysaccharid -based polycarboxylat s

This invention relates to a process for the production of polycarboxylates by selective oxidation of polysaccharides with nitrogen dioxide.

The production of polycarboxylates by oxidative
5 treatment of polysaccharides, for example cellulose, starch and dextrans, is described in detail in the literature, cf. for example Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987), Vol. E 20, Makromolekulare Stoffe, Sub-chapter "Poly-
10 saccharid-Derivate" by Dr. K. Engelskirchen, loc. cit., pages 2042 et seq., more particularly pages 2124 et seq. (oxidation products of cellulose) and pages 2166 et seq. (oxidized starches). Information on production processes can also be found in the publication "Cellulose Chemistry
15 and its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, cf. in particular T.P. Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Chapter 10) and the literature cited therein (loc. cit. pages 262 to 265).

Various oxidizing agents are used for the oxidation
20 of polysaccharides, more particularly polyglucosans synthesized solely from glucose, and include for example (atmospheric) oxygen, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite or bromite, periodic acid and periodates, lead(IV) acetate, nitrogen dioxide and cerium(IV) salts.
25 The oxidizing agents react very differently with the anhydroglucose units, cf. for example the formula schemes in Houben-Weyl, loc. cit. page 2124. Thus, periodates and lead(IV) acetate promote C-C-opening of the anhydroglucose rings. So-called 2,3-dialdehyde cellulose is
30 obtained from cellulose, dialdehyde starch being analogously obtained from starch. Where cellulose is exposed to the action of nitrogen dioxide, the oxidation of the

primary alcohol group to the carboxyl group is predominant. The oxidizing agent, which is generally present in equilibrium with dinitrogen tetroxide, may be used in gaseous form or as a solution in an inert organic solvent, cf. also Houben-Weyl, loc. cit. page 2125 and the primary literature cited in this regard therein. Substantially selective oxidations of the primary alcohol group of the anhydroglucose units to the carboxyl group can also be carried out correspondingly starting out from starch. Thus, the oxidation of starch with gaseous nitrogen dioxide or nitrogen dioxide dissolved in water or in various organic solvents at normal temperature and pressure is known from US 2,472,590. In this case, the reaction temperature is relatively low.

Under these conditions, the substantially complete conversion of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups is only achieved after very long reaction times of, in some cases, several days. In addition, large amounts of nitrogen dioxide, based on polysaccharide to be oxidized, are required in the known processes. The long reaction times are an obstacle to continuous operation and, in practice, only allow discontinuous operation with relatively small quantities of reactants. Another problem is the exothermic nature of the reaction.

The present invention seeks to improve the production of such oxidation products of polysaccharides in order to enable relatively large quantities to be economically produced and hence to secure their availability. This is because the polycarboxylates formed are potential builders or co-builders for detergents and cleaning compositions. The same also applies to the salts of such polycarboxylates, more particularly their water-soluble salts. The use of oxidized polysaccharide compounds to boost the cleaning performance of detergents and/or

cleaning products has been known per se for decades and has been repeatedly investigated (cf. for example Dutch patents NL 69 883 and NL 78 087). The replacement of phosphate-based builder systems by 6-carboxycellulose treated with Lewis acids is described in US 3,740,339 and in US 3,790,561. The use of oxidized polysaccharide derivatives as a builder system for boosting detergency, particularly in laundry detergents, is also proposed in Dutch patent application NL 70/02 500. In this case, however, the derivatives in question are not derivatives selectively oxidized at the C₆ atom, but rather oxidation products formed by splitting of the anhydroglucose units between C₂ and C₃. Finally, European patent application EP 425 369 describes surfactant-containing mixtures for the washing of laundry which contain a builder system of conventional phosphate compounds, zeolite and oxidation products of cellulose, starch or glucose sirup. There are no reproducible particulars in this document relating to the preparation of the oxidized saccharide compounds described therein. In addition, stabilization of the polysaccharide oxidates initially formed by catalytic hydrogenation is said to be desirable.

The teaching according to the present invention is based on the surprising observation that polycarboxylates can be inexpensively obtained in high yields on a relatively large industrial scale by a simple process providing the oxidation reaction is carried out continuously with nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide at temperatures above 80°C and over residence times of 1 to 30 minutes, preferably 5 to 30 minutes and more preferably 10 to 30 minutes. At these temperatures, the oxidation reaction takes place sufficiently quickly for continuous processes. Surprisingly, the high temperatures do not adversely affect the degrees of oxidation of the polysaccharides or the properties of their carboxyl derivatives,

more particularly their viscosity numbers. The expression "nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide" stands for the equilibrium mixture of nitrogen dioxide and its dimer, dinitrogen tetroxide, which is present under the particular reaction conditions.

Accordingly, the present invention relates to a process for the production of polycarboxylic acids or salts thereof from polysaccharides by oxidation with nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide with at least partial conversion of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups and, optionally, at least partial neutralization of the carboxylic acid groups formed, the oxidation reaction being carried out continuously at a temperature above 80°C and over a residence time of the reaction mixture in the reaction zone of 1 to 30 minutes, preferably 5 to 30 minutes and more preferably 10 to 30 minutes. Alternatively, the process may be carried out in the presence or absence of oxygen as a co-oxidant.

The oxidation reaction is generally carried out at a temperature below about 160°C, preferably at temperatures of 100 to 140°C, more preferably at temperatures of 100 to 130°C and most preferably at temperatures of 110 to 120°C. Particularly good results are obtained where the oxidation is carried out in a closed reaction system under pressures of 1 bar to 40 bar absolute and, more particularly, 3 bar to 15 bar absolute, as measured at the reaction temperature. Where the oxidation is carried out in the absence of oxygen, nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide is preferably used in such quantities that, where the equilibrium is theoretically completely displaced onto the side of the nitrogen dioxide, the nitrogen dioxide is present in quantities of 0.1 to 3 mole equivalents and, more particularly, 0.3 to 2 mole equivalents, based on the monomer unit of the polysaccharide

containing a primary alcohol group. If the oxidation is carried out in the presence of oxygen, it is proposed that the nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide be used in such quantities that, where the equilibrium is theoretically completely displaced onto the side of the nitrogen dioxide, the nitrogen dioxide is present in quantities of at most 2 mole equivalents and, more particularly, 0.1 to 1 mole equivalent, based on the monomer unit of the polysaccharide containing a primary alcohol group. The preferred pressures mentioned for the reaction system are established where nitrogen dioxide is used on its own, i.e. in the absence of oxygen, under the reaction conditions and, where oxygen is used as co-oxidant, are established by the introduction under pressure of gaseous oxygen or of a mixture of gaseous oxygen with a gas that is inert under the reaction conditions. Where oxygen is used as a co-oxidant, a pressure of up to 10 bar is preferably established, a pressure of 3 to 6 bar being preferred. The introduction of gaseous oxygen under pressure may be repeated several times, if desired continuously, during the reaction. It is mentioned as a particular advantage that the oxidation reaction can be controlled as a function of temperature or pressure through the oxygen dosage. The addition of oxygen is preferably controlled in such a way that the reaction temperature remains in the above-mentioned range of 100 to 160°C. Throughout the oxidation reaction, which is best carried out with intensive mixing of the reactants, the reaction temperature can generally be maintained solely by the addition of oxygen, i.e. without external heating.

Suitable inert gases, i.e. gases which do not react under the particular process conditions required, include noble gases, such as helium or argon, and carbon dioxide, but especially nitrogen and also mixtures of such gases.

The oxygen content in the gas mixture is preferably from 1% by volume to 30% by volume and, more preferably, from 3% by volume to 10% by volume. In one preferred embodiment of the process according to the invention, oxygen is
5 supplied by the introduction under pressure of air, more particularly synthesis air.

Alternatively, the polysaccharides may be oxidized by the suspension process in which they are used in the form of a suspension in a liquid which is substantially
10 inert under the reaction conditions or the oxidation may be carried out as a gas/solid reaction with powder-form polysaccharide.

Where oxidation is carried out by the suspension process, suitable suspending agents for the polysac-
15 charide are organic liquids which, on the one hand, effectively dissolve nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide and oxygen and which, on the other hand, are largely inert to them under the reaction conditions. Useful suspending agents are hydrocarbons and, above all,
20 halogenated hydrocarbons, more particularly carbon tetrachloride. The quantities of suspending agent used may be widely varied without any significant effect on the oxidation result. In general, the ratio by weight of suspending agent to polysaccharide is in the range from
25 3:1 to 8:1. After passing through the reaction zone, the suspending agent is separated from the oxidized polysaccharide by simple filtration or centrifugation, optionally after removal of the excess pressure. The suspending agent may be returned to the mixing stage either directly
30 or if desired after working up. The oxidation product is optionally washed with an organic solvent and/or water or mixtures thereof and dried. The drying step after washing with water may be left out if the polycarboxylate obtained is to be subsequently processed to water-con-
35 taining liquid or paste-form products.

The reaction may be carried out in standard reactors for gas/liquid reactions and also in continuous or on-line mixers. Thus, suitable reactors are tube reactors with static mixers arranged therein, cascades of stirred tank reactors comprising at least two stages and stirred columns divided into at least two compartments. Where a cascade of stirred tank reactors is used, temperature and pressure may be separately established in each individual reactor. However, a column divided into compartments may also be used as the reactor. This embodiment - which is equivalent to the cascade - may be more economical under certain conditions. By dividing up the column into compartments, individual sections can be separately cooled and heated as in the case of the cascade. Not only the suspension liquid - as mentioned above - but also the gas mixture containing nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide can be recirculated.

The pipes through which the suspension flows are selected according to the criteria that, on the one hand, the rate of flow of the suspension should be at least three times as high as the rate of descent of the particles and, on the other hand, the specific pressure loss should be minimal or close to the minimum. Providing these basic principles are observed, uninterrupted transport is possible throughout the entire system.

However, derivatization of the polysaccharides may also be carried out in the absence of a solvent or suspending agent. In this case, the oxidizing agents (nitrogen dioxide with - optionally - oxygen) act directly as gaseous reactants on the solid, intensively mixed substrates. In another embodiment of the invention, therefore, powder-form polysaccharide is used in the absence of a suspending agent or solvent and the reaction is carried out in a gas/solid reactor. The reaction may be carried out in a loose-bed reactor, more particularly

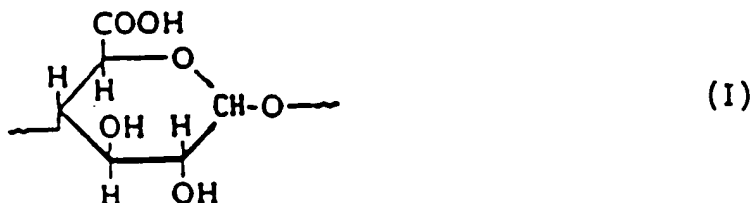
in a rotating tube furnace. The reaction may also be carried out in a fluidized bed reactor. Alternatively, the reaction may be carried out in a continuous mixer or online mixer. A vibrating chute may also be used.

5 Where starch in particular is used as the polysaccharide (starch in its native state tending to agglomerate and to form channels in a fluidized bed reactor), its flow behavior can be significantly improved by additions of additives, including inter alia magnesium oxide,
10 calcium fluoride, calcium phosphate or silica gel, more particularly highly disperse pyrogenic silica, for example Aerosil® (a product of Degussa). The tendency of starch to agglomerate is greatly reduced even by the addition of small quantities, for example 0.1 to 5% by
15 weight and, more particularly, 0.25 to 1% by weight, of the additives. Correspondingly treated starches show liquid-like behavior in regard to their mixing properties. In this dry oxidation process, the reaction mixture can be directly taken up in water after the
20 reaction, purified by washing with water and filtration and isolated. A considerable proportion of the nitrogen oxides present at the end of the reaction zone can be removed by simple degassing processes. Thus, even a simple vacuum treatment of the reaction mixture leads to
25 products with low nitrite and nitrate contents. It is also of advantage to recycle the gas phase at the end of the reaction zone after cooling and - where oxidation of the polysaccharide is carried out in the absence of oxygen - oxidation of the main reduction product nitrogen
30 monoxide to nitrogen dioxide. The nitrogen oxides can thus be recirculated in a closed system, optionally together with oxygen and the inert gases.

The nature of the polysaccharide used is largely non-critical in the process according to the invention.
35 The only requirement is that it should contain carbo-

hydrate units containing primary alcohol groups. Suitable polysaccharides are any native polyglucosans, more particularly starch and/or cellulose, and other polysaccharides, for example polygalactomannans, such as guaran and carubin. The polysaccharides may also be used in chemically or physically modified form where they still contain oxidizable primary alcohol groups. For economic reasons, starches differing in their provenance, more particularly potato starch, wheat starch, cornstarch or tapioca starch, are preferred. The polysaccharide used preferably contains no more than 20% by weight and, more particularly, 4% by weight to 10% by weight of water.

The oxidation reaction of the process according to the invention is carried out using the polyglucosans mentioned with - in particular - such residence times that, on a statistical average, at least 15 mole-%, preferably at least 25 mole-% and, more preferably, at least 35 mole-% to 40 mole-% of the oxidation product consists of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I:



which corresponds to a carboxyl group content of at least 4% by weight, another advantage being that no significant quantities of other secondary oxidation products are present. The oxidation product thus preferably has a content of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I of up to about 100 mole-% and, more particularly, in the range from about 70 mole-% to 95 mole-%.

Working up of the polycarboxylates obtained where the reaction is carried out continuously, for example

purification of the crude products by washing with water, can be carried out by standard methods described for discontinuous processes.

5 Washing may be carried out discontinuously by suspending the crude polycarboxylates - optionally after removal of the suspending agent used by filtration, centrifugation or distillation - in water in a stirred vessel. The polysaccharide derivatives can be isolated from the resulting suspension by filtration or centrifuga-
10 tion.

Continuous working-up methods are of course particularly advantageous for the claimed process. In these methods, the reaction product is taken up in water after leaving the reactor and separation of a suspending agent
15 and is delivered to continuously operated filters or centrifuges where it may optionally be rewashed with water.

The purified, water-containing polycarboxylates are dried either directly or after the removal of water by
20 treatment with a water-miscible solvent. As described in the following, the purified moist products may even be converted into the salt form and dissolved.

Thus, after the oxidation reaction and the optional working-up step described above, the carboxyl groups of
25 the oxidation product may be at least partly neutralized by treatment with a basic reagent, i.e. converted from the acid into the salt form. Preferably, the neutralization step is also carried out continuously. The neutralizing agent used is preferably an aqueous solution con-
30 taining basic alkali metal compound, more particularly alkali metal hydroxide, alkali metal carbonate, alkali metal hydrogen carbonate, and/or ammonium hydroxide and/or organic base. An alkali metal hydroxide, more particularly sodium hydroxide, sodium hydrogen carbonate
35 or sodium carbonate, is preferably used. Neutralization

may also be carried out immediately after the oxidation reaction, for example by treating the crude product with gaseous ammonia. Salt formation may even be carried out under reducing conditions, for example using sodium borohydride. The neutralizing agent is preferably used in such quantities that all the carboxyl groups of the oxidation product are converted into the salt form. The oxidation product may be added to the neutralizing agent or the neutralizing agent may be added to the oxidation product. Salt formation may even be carried out in the practical application or subsequent processing of the polycarboxylates present in acid form, for example in the production or use of detergents or cleaning products, by typical alkaline constituents of such products.

The polycarboxylates produced by the process according to the invention are preferably used as builders or co-builders in detergents or cleaning compositions. In such detergents or cleaning compositions, they are preferably used as co-builders in quantities of 0.5% by weight to 10% by weight and, more particularly, in quantities of 2% by weight to 7% by weight, based on the total weight of the detergent or cleaning composition containing inorganic water-insoluble primary builders. In a particularly preferred embodiment, they are used in detergents or cleaning compositions containing zeolite NaA of the type described, for example, in German patent DE 24 12 837 in connection with laundry detergents as primary builder and polycarboxylic acids produced in accordance with the invention or salts thereof in quantity ratios of 2:1 to 5:1. The composition of the detergent and/or cleaning compositions may otherwise be selected as required within the limits of known formulations.

In addition, the polycarboxylic acids produced in accordance with the invention are suitable for use in

dishwashing detergents. In addition to surfactants, machine dishwashing detergents of the latest phosphate-free generation contain oxygen-based oxidizing agents and a relatively complex builder combination of alkali metal carbonates and organic complexing agents. The organic complexing agents hitherto used include organophosphonic acids, hydroxycarboxylic acids, aminocarboxylic acids and, in particular, polymeric polycarboxylic acids which are often used in admixture with low molecular weight polyhydroxypolycarboxylic acids, for example citric acid, or water-soluble salts thereof. In addition, alkali metal silicate is generally present as a further builder component. Dishwashing detergents with this composition often have the disadvantage of forming lime deposits both in the dishwashing machine used and, in particular, on the washed contents thereof, particularly where relatively hard water is used. The coatings formed by the dishwashing detergent in conjunction with the hardness constituents of the water can be inhibited by the use of a builder combination containing certain oxidation products of polyglucosans. In another advantageous embodiment of the invention, therefore, the polycarboxylic acids produced by the process described above or salts thereof are used as builders or as part of a builder composition in dishwashing detergents intended in particular for dishwashing machines.

In addition, the polycarboxylates produced by the process according to the invention are eminently for suitable for use as incrustation inhibitors against lime deposits in water-carrying pipes and apparatus, for example in cooling water systems.

The polycarboxylates may also be used with advantage as auxiliaries in ceramic compositions for improving their plastic forming properties.

The claimed process is illustrated by the following

Examples relating to the NO₂ oxidation of starch by the suspension process in conjunction with the accompanying drawing.

5

Examples

Example 1

Example 1 describes the oxidation of starch in the cascade of stirred tank reactors illustrated in Fig. 1.
10 The cascade consists of four individual stirred tank reactors which are designed in such a way that the useful volume of the following tank reactor is twice that of the preceding tank reactor. The overall useful volume is of the order of 250 l.

15 Each tank reactor is equipped with a separately driven stirrer system with speed control and with a separately controllable jacket cooling and heating system.

120 kg/h of starch with a water content of around 4%
20 by weight were delivered to the mixing vessel 5 from tank 1 via a weighing belt 2 while 956 kg/h of carbon tetrachloride were continuously delivered to the mixing vessel 5 from tank 2 via a metering pump 4. The resulting starch suspension was continuously removed in a quantity
25 of around 1076 kg/h through another metering pump 6 and introduced via a heating zone 8 into the cascade consisting of the stirred tank reactors 9 and 12.

Before entering the heating zone, 65.4 kg/h of liquid dinitrogen tetroxide were added to the suspension
30 from the vessel 7.

At the end of the heating zone, the reaction mixture had reached a temperature of around 90°C. It then entered the stirred tank reactors 9 to 12 in which it was heated to temperatures of around 95°C (stirred tank reactor 9), 105°C (stirred tank reactor 10), 115°C (stirred
35

tank reactor 11) and 125°C (stirred tank reactor 12).

A pressure of around 15 bar was established in the cascade of stirred tank reactors.

After leaving the stirred tank reactor 12, the
5 reaction mixture entered the cooling zone 13 in which it was cooled to around 65 to 70°C. It was then relieved of pressure through the valve 14. The nitrous gases escaping were oxidized in the presence of air and returned to the storage vessel 7 for dinitrogen tetroxide.

10 The reaction mixture was then delivered to a continuously operating centrifuge 15. Most of the carbon tetrachloride was removed by centrifugation and, after extraction with water, was returned to the storage tank 2.

15 The solvent adhering to the solid was evaporated off in vacuo, condensed and optionally returned to the storage tank 2.

The crude carboxyl starch was washed with water and then dried to a residual moisture content of around 6% by
20 weight.

A white product with an acid value of around 290, corresponding to an average content of around 0.9 carboxyl groups per anhydroglucose unit, was obtained.

To determine the acid value, around 0.5 g to 0.75 g
25 of the carboxyl starch was suspended in 50 ml of demineralized water. 10 ml of 0.5 N alcoholic potassium hydroxide solution were added to the resulting suspension which was then stirred for 30 minutes at room temperature, the starch derivative passing into solution. Excess potassium
30 hydroxide was back-titrated with 0.5 N aqueous hydrochloric acid against phenolphthalein as indicator.

Exempl 2

Example 1 was repeated with the difference that 32.7
35 kg/h of liquefied dinitrogen tetroxide were added to the

starch suspension before it entered the heating zone and a pressure of around 6 bar absolute was established with nitrogen in the cascade of stirred tank reactors and was kept substantially constant by the subsequent introduction of oxygen.

Working up of the reaction mixture produced a carboxyl starch with an acid value of around 320 corresponding to a content of around one carboxyl group per anhydroglucose unit.

Example 3

Example 2 was repeated with the difference that the cascade of stirred tank reactors was replaced by a stirred column divided into 12 compartments.

With a length of 2.5 m and a diameter of 0.4 m, this reactor had a useful volume of around 295 l. In terms of stage efficiency, this column corresponded to a cascade arrangement with 6 to 7 individual tank reactors of equal size.

The column was blanketed with compressed air up to a pressure of around 5 bar (synthesis air). This pressure was kept constant by subsequent introduction of oxygen.

The temperature of the reaction mixture was around 95°C at the end of the heating zone, around 105°C in the 1st third of the column, around 120°C in the 2nd third and around 130°C in the 3rd third of the column. The average residence time was around 25 minutes.

Working up of the reaction mixture in the same way as described in Example 1 gave a carboxyl starch with an acid value of 310 corresponding to a content of around one carboxyl group per anhydroglucose unit.

List of reference numerals

- 1 Storage tank for starch
- 2 Storage tank for carbon tetrachloride
- 3 Weighing belt
- 4 Metering pump
- 5 Mixing vessel
- 6 Pump
- 7 Storage vessel for dinitrogen tetroxide
- 8 Heating zone
- 9-12 Stirred tank reactors
- 13 Cooling zone
- 14 Pressure reduction
- 15 Centrifuge

CLAIMS

1. A process for the production of polycarboxylic acids or salts thereof from polysaccharides by oxidation with nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide with at least partial conversion of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups and optionally at least partial neutralization of the carboxylic acid groups formed, characterized in that the oxidation reaction is carried out continuously at a temperature above 80°C in the presence or absence of oxygen and with a residence time of the reaction mixture in the reaction zone of 1 to 30 minutes, preferably 5 to 30 minutes and more preferably 10 to 30 minutes.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the oxidation reaction is carried out at temperatures of 100°C to 140°C, preferably at temperatures of 100°C to 130°C and more preferably at temperatures of 110°C to 120°C.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the oxidation reaction is carried out in a closed reaction system under pressures of 1 bar to 40 bar absolute and, more particularly, under pressures of 3 bar to 15 bar absolute, as measured at the reaction temperature.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the oxidation of the polysaccharides is carried out in the absence of oxygen as co-oxidant and nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide is/are used in such quantities that, where the equilibrium is theoretically completely displaced onto the side of the nitrogen dioxide, the nitrogen dioxide is present in quantities of 0.1 to 3 mole equivalents and, more particularly, 0.3 to 2 mole equivalents, based on the monomer unit of the polysaccharide containing a primary alcohol group.

5. A process as claimed in claim 4, characterized in that the gas phase is recycled at the end of the reaction zone after oxidation of the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide.

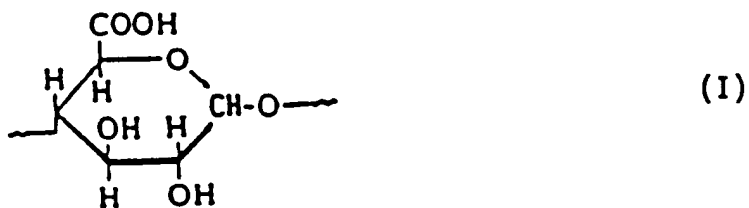
5 6. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the oxidation of the polysaccharides is carried out in the presence of oxygen as co-oxidant and nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide is/are used in such quantities that, where the equilibrium is
10 theoretically completely displaced onto the side of the nitrogen dioxide, the nitrogen dioxide is present in quantities of at most 2 mole equivalents and, more particularly, 0.1 to 1 mole equivalent, based on the monomer unit of the polysaccharide containing a primary
15 alcohol group.

7. A process as claimed in claim 6, characterized in that the pressure in the reaction system is kept constant by introduction of gaseous oxygen under pressure or by the introduction under pressure of a mixture of oxygen
20 and at least one gas which is inert under the reaction conditions, the percentage oxygen content of the gas mixture being 1% by volume to 30% by volume and, more particularly, 3% by volume to 10% by volume and helium, argon, carbon dioxide and especially nitrogen, or a
25 mixture thereof, preferably being used as the inert gas.

8. A process as claimed in claim 6 or 7, characterized in that the oxygen is used in the form of air, more particularly synthesis air.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8,
30 characterized in that a polyglucosan, more particularly of native origin, is used as the polysaccharide and the oxidation reaction is carried out with such residence times that, on a statistical average, at least 15 mole-%, preferably at least 25 mole-% and more preferably at
35 least 35 mole-% of the oxidation product consists of

oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I:



preferably no significant quantities of other secondary oxidation products being present and the content of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I being up to about 100 mole-% and, more particularly, in the range from about 70 mole-% to about 95 mole-%.

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the polysaccharide is used in the form of a suspension in a liquid which is substantially inert under the reaction conditions, more particularly a halogenated hydrocarbon, preferably carbon tetrachloride.

11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the reaction is carried out in a tube reactor with a static mixer or in a cascade of stirred tank reactors comprising at least two stages or in a continuous mixer or in a stirred column divided into at least two compartments.

12. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that powder-form polysaccharide is used in the absence of a suspending agent or solvent and the reaction is carried out in a gas/solid reactor.

13. A process as claimed in claim 12, characterized in that the reaction is carried out in a loose-bed reactor, more particularly in a rotating tube furnace, or in a fluidized bed reactor or in a continuous mixer or online mixer.

14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that the polysaccharide is a polyglucosan of native origin, more particularly starch and/or cellulose, the starch being selected from potato starch,

wheat starch, cornstarch, tapioca starch and mixtures thereof.

15. A process as claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that, after removal of any suspending agent present, the crude product is washed with water in a continuous working-up process and is optionally rewashed with water in the units used to remove the washing water, more particularly filters and/or centrifuges.

16. A process as claimed in any of claims 1 to 15, characterized in that, after the oxidation reaction, the carboxyl groups of the oxidation product are at least partly neutralized by treatment with an aqueous solution containing basic alkali metal compound, more particularly alkali metal hydroxide, alkali metal carbonate, alkali metal hydrogen carbonate, and/or ammonium hydroxide and/or organic base, preferably in a continuous process.

17. The use of polycarboxylic acids produced by the process claimed in any of claims 1 to 16 or salts thereof as builders or co-builders in detergents or cleaning products.

18. The use claimed in claim 17 as co-builders in quantities of 0.5% by weight to 10% by weight and, more particularly, in quantities of 2% by weight to 7% by weight, based on the total weight of the detergent/cleaning product, in inorganic water-insoluble detergents or cleaning products containing primary builders, the detergent or cleaning product containing zeolite NaA in particular as primary builder and polycarboxylic acids or salts thereof produced by the process claimed in any of claims 1 to 16 in quantity ratios of 2:1 to 5:1.

19. The use of polycarboxylic acids produced by the process claimed in any of claims 1 to 16 or salts thereof as builders or as part of a builder composition in dishwashing detergents intended in particular for dishwashing machines.

20. The use of polycarboxylic acids produced by the process claimed in any of claims 1 to 16 or salts thereof as an incrustation inhibitor for protecting pipes, pumps, filters, tanks and the like.

- 5 21. The use of polycarboxylic acids produced by the process claimed in any of claims 1 to 16 or salts thereof in ceramic compositions for improving their forming properties.

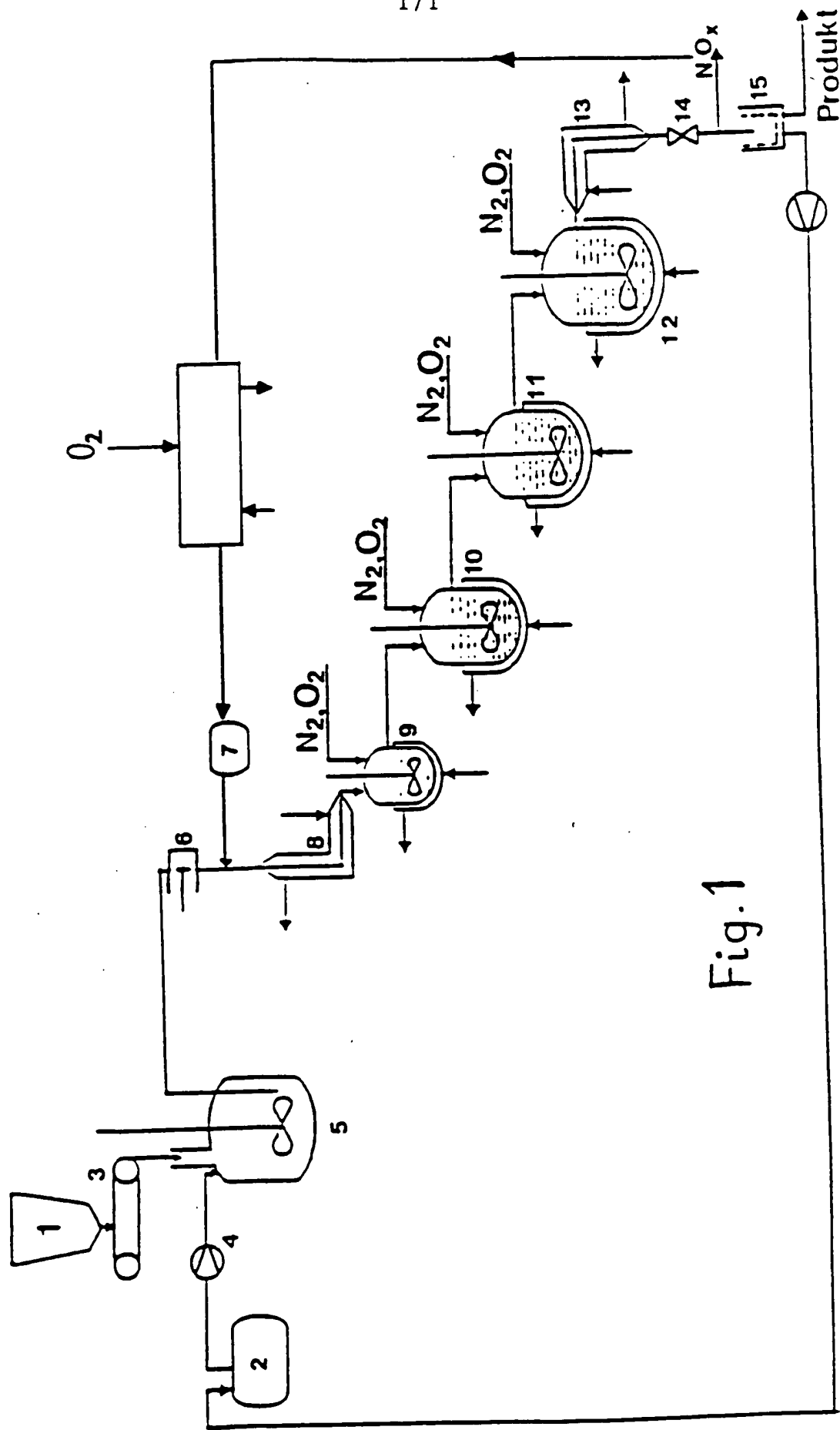


Fig. 1